

THÔNG TIN LUẬN ÁN TIẾN SĨ

Tên đề tài: Nghiên cứu ảnh hưởng của cấu trúc phân tử một số hợp chất hữu cơ lên hiệu quả ức chế ăn mòn kim loại đồng

Ngành: Kỹ thuật hóa học **Mã số ngành:** 9520301

Họ tên NCS: Phạm Thanh Hải

Người hướng dẫn: PGS. TS. Đỗ Ngọc Sơn, PGS. TS. Trần Tấn Việt

Cơ sở đào tạo: Trường Đại học Bách Khoa – Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

Thông tin tóm tắt những đóng góp mới về mặt học thuật, lý luận của luận án:

Mối liên hệ giữa cấu trúc phân tử của các hợp chất hữu cơ với hiệu quả ức chế ăn mòn (UCAM) kim loại là căn cứ khoa học cốt lõi để phát triển các chất UCAM thế hệ mới hiệu quả hơn, ít độc tính và thân thiện với môi trường, đáp ứng với yêu cầu bảo vệ môi trường và phát triển bền vững. Tuy nhiên cho đến nay, mối tương quan rõ ràng, nhất quán giữa cấu trúc với hiệu quả UCAM của các hợp chất hữu cơ vẫn chưa được sáng tỏ. Luận án này kết hợp giữa phân tích dữ liệu thực nghiệm (đã được công bố và tự thực hiện) với các phương pháp mô hình hóa như học máy, tính toán phiếm hàm mật độ (DFT) và mô phỏng động học phản ứng để nghiên cứu ảnh hưởng của cấu trúc phân tử đến hiệu quả UCAM và tìm ra các yếu tố đặc trưng cấu trúc quyết định đến hiệu quả UCAM đồng trong dung dịch axit của các hợp chất hữu cơ, từ đó đưa ra các luận cứ khoa học trong thiết kế và lựa chọn các hợp chất UCAM mới hiệu quả hơn cho đồng.

1) Phương pháp học máy đã được áp dụng để xây dựng mô hình QSPR (Quantitative structure-property relationship) giữa cấu trúc và hiệu quả UCAM đồng của các hợp chất hữu cơ trên cơ sở thu thập các dữ liệu thực nghiệm có sẵn đã được công bố. Luận án đã xây dựng được một quy trình học máy mới, thông qua kết hợp thuật toán gradient-boosted decision trees (GB) và kỹ thuật lựa chọn thông số permutation feature importance (PFI). Kết quả cho thấy mô hình QSPR cho thép cacbon được xây dựng từ quy trình học máy trên có độ chính xác cao với sai số tuyệt đối trung bình (MAE), sai số căn bậc hai bình phương trung bình (RMSE) và hệ số xác định (R^2) lần lượt đạt 4,80%, 6,42% và 0,72, tốt hơn so với các mô hình đã được công bố. Đồng thời mô hình trên cũng được áp dụng để dự đoán hiệu quả UCAM của hợp chất thuốc. Kết quả cho thấy dự đoán của mô hình có độ chính xác cao khi so với các kết quả thực nghiệm đã công bố và tự thực hiện. Trên cơ sở kết quả đạt được đối với thép cacbon, quy trình học máy trên đã được áp dụng để xây dựng và phân tích tương quan giữa cấu trúc và hiệu quả UCAM đồng trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M của các hợp chất hữu cơ. Tuy nhiên, hạn chế về tập dữ liệu và sự khác biệt về cơ chế UCAM so với thép cacbon dẫn đến mô hình QSPR cho đồng vẫn chưa có độ chính xác cao, với MAE, RMSE và R^2 lần lượt đạt 5,79%, 8,22% và 0,44, cho

thấy mối quan hệ giữa cấu trúc phân tử và hiệu quả UCAM đồng của các hợp chất hữu cơ cần tiếp tục được làm rõ hơn.

2) Kết hợp giữa tính toán DFT và mô phỏng động học phản ứng, luận án đã xây dựng một mô hình mô phỏng đường phân cực thể động của đồng trong dung dịch axit khi có mặt chất UCAM. Mô hình này xem xét ảnh hưởng của chất ức chế đến động học các phản ứng ăn mòn đồng ở catot và anot, từ đó đưa ra một mối quan hệ định lượng giữa năng lượng tự do hấp phụ của chất ức chế trên bề mặt đồng và nồng độ chất ức chế trong dung dịch với tốc độ ăn mòn và hiệu quả UCAM. Kết quả cho thấy, đường phân cực mô phỏng của đồng trong dung dịch axit phù hợp với kết quả thực nghiệm đã công bố, với điện thế và mật độ dòng ăn mòn mô phỏng lần lượt là $26,02 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ và -74 mV , nằm trong khoảng giá trị thực nghiệm. Ảnh hưởng của năng lượng tự do hấp phụ và nồng độ chất ức chế đến hiệu quả UCAM cũng phù hợp với xu hướng thu được trong thực nghiệm. Trên cơ sở mô phỏng một số dữ liệu thực nghiệm đã công bố, mối quan hệ giữa năng lượng tự do hấp phụ và hiệu quả UCAM đã được phân tích làm rõ. Các hạn chế của mô hình cũng được phân tích để đánh giá khả năng phát triển và ứng dụng trong dự đoán hiệu quả UCAM đồng của các hợp chất hữu cơ.

3) Kết hợp giữa thực nghiệm và tính toán DFT, luận án đã khảo sát và mô hình hóa ảnh hưởng của một số nhóm chức đến hiệu quả UCAM đồng trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M của benzotriazol (BTAH) và 2-mercaptobenzothiazol (MBTH):

i) Kết quả thử nghiệm giảm khối lượng, đường phân cực thể động và hình thái bề mặt (SEM, AFM, ATR-FTIR và góc thấm ướt) cho thấy có sự khác biệt rõ rệt giữa hiệu quả UCAM đồng trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M của BTAH và hai dẫn xuất chứa $-\text{NH}_2$ và $-\text{Cl}$ ở vị trí cacbon số 5. Dẫn xuất chứa $-\text{NH}_2$ có hiệu quả ức chế kém hơn rõ rệt trong khi dẫn xuất $-\text{Cl}$ có hiệu quả tốt hơn so với BTAH, cụ thể hiệu quả UCAM theo phương pháp giảm khối lượng của BTAH-5- NH_2 , BTAH và BTAH-5- Cl ở nồng độ $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ lần lượt đạt 61,0%, 76,6% và 86,6%. Kết quả tính toán DFT cho thấy, tính chất điện tử của phân tử tự do và năng lượng tương tác giữa phân tử với bề mặt đồng đều chưa thể giải thích được sự khác biệt trên. Ảnh hưởng của lớp dẫn xuất BTAH hấp phụ trên bề mặt đồng đến phản ứng khử oxy ở catot, đặc biệt là các bước truyền khối như hấp phụ O_2 , hấp phụ H_2O , khuếch tán và giải hấp H_2O , là yếu tố quyết định đến sự khác biệt giữa các dẫn xuất. Dẫn xuất chứa $-\text{NH}_2$ tương tác rất mạnh với O_2 và H_2O do hình thành các liên kết hydro từ đó hạn chế khả năng ức chế phản ứng khử oxy ở catot, còn BTAH và dẫn xuất chứa $-\text{Cl}$ tương tác với O_2 và H_2O yếu hơn nhiều, đặc biệt $-\text{Cl}$ còn có xu hướng đẩy O_2 do vậy có hiệu quả ức chế cao hơn.

ii) Kết quả thực nghiệm và tính toán DFT cũng cho kết quả tương tự đối với MBTH và hai dẫn xuất chứa $-\text{NH}_2$ và $-\text{Cl}$ ở vị trí cacbon số 6. Tuy nhiên hiệu quả UCAM của nhóm MBTH tốt hơn so với nhóm BTAH, cụ thể hiệu quả UCAM theo phương pháp giảm khối lượng của MBTH-6- NH_2 , MBTH và MBTH-6- Cl ở nồng độ $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ lần lượt đạt 64,4%, 92,3% và 95,7%. Sự khác biệt giữa hiệu quả UCAM của hai nhóm hợp chất BTAH và MBTH cho thấy tồn tại ảnh hưởng đồng thời của phần cấu trúc tương tác với môi trường và phần cấu trúc tương

tác với bề mặt đồng trong phân tử chất ức chế đến hiệu quả UCAM. Ảnh hưởng của hai phần cấu trúc trên cũng được đánh giá chi tiết thông qua phân tích so sánh kết quả thực nghiệm và tính toán DFT của hai nhóm hợp chất. Các phát hiện thu được làm rõ hơn cơ chế UCAM đồng của các hợp chất hữu cơ, đồng thời là định hướng quan trọng cho việc thiết kế và sàng lọc các chất UCAM mới hiệu quả hơn cho đồng.

Tập thể hướng dẫn

Nghiên cứu sinh

PGS. TS. Đỗ Ngọc Sơn PGS. TS. Trần Tấn Việt

Phạm Thanh Hải